

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung

Gemeinsame erfaßbare Stoffgruppen (Gruppe F)Teil 14: Bestimmung von Phenoxyalkancarbonsäuren mittels
Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion nach
Fest-Flüssig-Extraktion und Derivatisierung (F 14)**DIN****38407-14**

ICS 13.060.40

Deskriptoren: Einheitsverfahren, Wasser, Abwasser, Gehaltsbestimmung, Phenoxyalkancarbonsäure

German standard methods for the examination of water, waste water, and sludge — Jointly determinable substances (group F) — Part 14: Determination of phenoxyalkyl carbonic acids by gas chromatography and mass-spectrometric detection after solid-liquid-extraction and derivatization (F 14)

Méthodes normalisées allemandes pour l'analyse des eaux, des eaux résiduaires et des boues — Substances déterminables ensemble (groupe F) — Partie 14: Dosage des acides phenoxyalcaniques avec la chromatographie gazeuse et détection par spectrométrie de masse après extraction solide-liquide et derivatisation (F 14)

Diese Norm wurde gemeinsam mit der Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker aufgestellt (siehe Erläuterungen).

Es ist erforderlich, bei den Untersuchungen nach dieser Norm Fachleute oder Facheinrichtungen einzuschalten.

Bei Anwendung der Norm ist im Einzelfall je nach Aufgabenstellung zu prüfen, ob und inwieweit die Festlegung von zusätzlichen Randbedingungen erforderlich ist.

1 Allgemeine Angaben

Zur Bestimmung von Phenoxyalkancarbonsäuren stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung [1], [2], [3], [4], [5].

In dieser Norm wird ein gaschromatographisch/massenspektrometrisches Verfahren zur Bestimmung von Phenoxyalkancarbonsäuren nach Fest-Flüssig-Extraktion und Derivatisierung beschrieben.

2 Anwendungsbereich

Das beschriebene Verfahren ist geeignet zur Bestimmung von gelösten Phenoxyalkancarbonsäuren in Grund- und Trinkwasser in Massenkonzentrationen > 50 ng/l (Beispiele siehe Tabelle 1).

Die Anwendbarkeit des Verfahrens auf weitere, in Tabelle 1 nicht genannte Verbindungen ist nicht ausgeschlossen, die Anwendbarkeit muß jedoch im Einzelfall geprüft werden.

Bei der Analytik anderer Wässer (z.B. Oberflächenwasser) können Störungen auftreten.

Bei Verdacht auf Vorliegen von Phenoxyalkancarbonsäureestern muß der Extraktion mit RP-C18-Material ein Hydrolyseschritt vorgeschaltet werden, da die Ester im sauren Medium zum Teil mit angereichert werden (je nach Ester etwa 20 bis 60 % Wiederfindung (siehe Abschnitt 9.2)).

Fortsetzung Seite 2 bis 22

Normenausschuß Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.

Tabelle 1: Phenoxyalkancarbonsäuren, deren Bestimmung nach diesem Verfahren erprobt wurde

Nr	Name	Summenformel	CAS-Nr ¹⁾	Molare Masse g/mol
1	Mecoprop	$C_{10}H_{11}ClO_3$	7085-19-0	214,65
2	MCPA	$C_9H_9ClO_3$	0094-74-6	200,62
3	Dichlorprop	$C_9H_8Cl_2O_3$	0120-36-5	235,06
4	2,4-D	$C_8H_6Cl_2O_3$	0074-75-7	221,04
5	Fenoprop	$C_9H_7Cl_3O_3$	0093-72-1	269,51
6	MCPB	$C_{11}H_{13}ClO_3$	0094-81-5	228,65
7	2,4,5-T	$C_8H_5Cl_3O_3$	0094-74-6	255,49
8	2,4-DB	$C_{10}H_{10}Cl_2O_3$	0094-82-6	249,10

¹⁾ CAS: Chemical Abstracts System

3 Grundlage des Verfahrens

Nach dem Ansäuern der Wasserprobe werden die Phenoxyalkancarbonsäuren an RP-C18-Material (RP: reversed phase) angereichert, mit Lösemittel(n) eluiert, mit Methanol und Schwefelsäure derivatisiert und anschließend gas-chromatographisch mit einem massenspektrometrischen Detektor quantitativ bestimmt.

4 Störungen

4.1 Störungen bei der Probenahme

Um Störungen zu vermeiden, die Probe, wie in Abschnitt 8 angegeben, unter Berücksichtigung der Festlegungen nach DIN 38402-12 bis DIN 38402-15 nehmen.

4.2 Störungen bei der Anreicherung

Die im Handel erhältlichen RP-C18-Materialien sind von unterschiedlicher Beschaffenheit. Auch können von Charge zu Charge beträchtliche Schwankungen in der Qualität und Selektivität der Materialien **eines** Herstellers auftreten. Die Wiederfindungen einzelner Verbindungen können in Abhängigkeit von ihrer Konzentration schwanken; sie sind daher regelmäßig bei verschiedenen Konzentrationen zu bestimmen.

Kalibrierung und Analyse sollten nur mit Material aus **einer** Charge durchgeführt werden. Schwebstoffe in der Wasserprobe (z. B. Eisenhydroxid, Calcium-

carbonat), die während der Probenahme, Lagerung und Vorbereitung auftreten, sowie erhöhte Mikroorganismenkonzentrationen, können die Packung verstopfen; in diesem Fall wird die Wasserprobe vor der Anreicherung über ein Glasfaserfilter filtriert.

4.3 Störungen bei der Gaschromatographie und Massenspektrometrie

Die Betriebsbedingungen des verwendeten Gerätes sind nach den Angaben des Herstellers einzustellen und regelmäßig zu kontrollieren.

Allgemeine Störungen, die durch das Injektionssystem oder durch unzureichende Trennung begründet sind, werden aufgrund spezieller Laborerfahrung und unter Zuhilfenahme der zum Gerät gehörenden Betriebsanleitung beseitigt.

5 Bezeichnung

Bezeichnung des Verfahrens zur Bestimmung von Phenoxyalkancarbonsäuren mittels Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion nach Fest-Flüssig-Extraktion und Derivatisierung (F 14):

Verfahren DIN 38407 — F 14

6 Geräte

Geräte oder Geräteteile, die mit der Wasserprobe oder dem Extrakt in Berührung kommen, müssen frei von Rückständen sein, die Blindwerte verursachen können.

Vorzugsweise werden Geräte aus Glas, nichtrostendem Stahl und PTFE (Polytetrafluorethen) verwendet.

- Standflaschen aus Glas, vorzugsweise aus braunem Glas, Nennvolumen 1 000 und 2 000 ml, z. B. Standflasche DIN 12036 — G 1 000
- Meßzylinder, Nennvolumen 1 000 ml, z. B. Meßzylinder DIN 12680 — ME 1 000
- Kartuschen aus Polypropylen oder Glas, gefüllt mit RP-C18-Material
- Vakuum- oder Druckvorrichtung zur Durchführung der Anreicherung
- Meßkolben oder graduierte Glasgefäße mit inertem Verschuß, zum Auffangen der Eluate; bei Autosamplerbetrieb Probenflaschen (Vials) aus Glas mit PTFE-beschichtetem Septum zum Aufbewahren des Eluats
- Meßkolben, Nennvolumen 10 und 100 ml, z. B. Meßkolben DIN 12664 — MS A 10
- Kapillargaschromatograph mit massenspektrometrischem Detektor; Gasversorgung entsprechend den Angaben des Geräteherstellers
- Injektor, ausgerüstet für Aufgaben mit bzw. ohne Split durch Septum oder Direktaufgabe (On-column-Einspritztechnik) oder mit temperaturgesteuerter Aufgabetechnik

- Kapillarsäulen zur Gaschromatographie (Beispiele siehe Anhang A)
- Glasfaserfilter aus Borosilicatglas, Faserdurchmesser 0,75 bis 1,5 μm , mit anorganischem Bindemittel
- pH-Meßgerät
- Injektionsspritzen, Nennvolumen z. B. 5 oder 10 μl

7 Chemikalien

Als Chemikalien werden, soweit erhältlich, solche des Reinheitsgrades "zur Rückstandsanalyse" verwendet. Der Gehalt der Chemikalien und des Wassers an Verunreinigungen, die zum Blindwert beitragen, soll vernachlässigbar klein sein. Der Blindwert muß regelmäßig, und vor allem bei Verwendung einer neuen Charge, geprüft werden.

7.1 Betriebsgase für die Gaschromatographie und Massenspektrometrie nach den Angaben des Geräteherstellers

7.2 Stickstoff, hochrein, Volumenkonzentration mindestens 99,996 %, zum Trocknen und gegebenenfalls zum Einengen der Eluate

7.3 Salzsäure, $c(\text{HCl}) = 2 \text{ mol/l}$

7.4 Schwefelsäure, $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,84 \text{ g/ml}$

7.5 RP-C18-Material, z. B. in Form handelsüblicher Kartuschen mit mindestens 0,5 g Füllung oder entsprechend gefüllte Glassäulen. Die Mindestfüllhöhe soll 1 bis 2 cm betragen; eine größere Packungshöhe kann bei gleicher Packungsmenge zu verbesserten Wiederfindungen führen. Zur Selektivität des Materials siehe Abschnitt 4.

7.6 Lösemittel, z. B. n-Hexan, C_6H_{14} ; Methanol, CH_3OH

7.7 Methylester-Referenzsubstanzen

7.7.1 Referenzsubstanzen (Methylester der in Tabelle 1 aufgeführten Säuren) mit definiertem Gehalt zur Herstellung von Bezugslösungen für den gaschromatographischen Bestimmungsschritt (siehe Abschnitt 10.1)

7.7.2 Lösungen der Einzelsubstanzen (Methylester)

- Z. B. je 50 mg einer Referenzsubstanz in einem 100-ml-Meßkolben vorlegen, mit n-Hexan (nach Abschnitt 7.6) lösen und bis zur Marke auffüllen.

Die Lösungen werden bei -18°C lichtgeschützt aufbewahrt; ihre Haltbarkeit ist begrenzt.

7.7.3 Stammlösungen (Methylester)

- Z. B. je 1 ml einer Lösung der Einzelsubstanzen (nach Abschnitt 7.7.2) in einem 100-ml-Meßkolben vorlegen und mit n-Hexan (nach Abschnitt 7.6) bis zur Marke auffüllen.

Die Lösungen werden bei -18°C lichtgeschützt aufbewahrt; ihre Haltbarkeit ist begrenzt.

7.7.4 Bezugslösungen für die Mehrpunktkalibrierung (Methylester)

- Die Lösungen durch entsprechende Verdünnung der Stammlösungen (nach Abschnitt 7.7.3) herstellen.

Die Bezugslösungen werden im Kühlschrank aufbewahrt; sie sind nur begrenzt haltbar.

7.8 Säuren-Referenzsubstanzen

7.8.1 Referenzsubstanzen (freie Säuren nach Tabelle 1) mit definiertem Gehalt zur Herstellung von Bezugslösungen für die Ermittlung der Wiederfindungen (Summe aus Extraktions- und Derivatisierungsausbeute) (siehe Abschnitt 10.3) sowie für die Kalibrierung über das Gesamtverfahren (siehe Abschnitt 10.2)

7.8.2 Lösungen der Einzelsubstanzen (freie Säuren)

- Z. B. 50 mg einer Säuren-Referenzsubstanz in einem 100-ml-Meßkolben vorlegen, mit Methanol (nach Abschnitt 7.6) lösen und bis zur Marke auffüllen.

Die Lösungen werden bei -18°C lichtgeschützt aufbewahrt; ihre Konzentrationen sind regelmäßig zu prüfen.

7.8.3 Stammlösungen (freie Säuren)

- Z. B. je 1 ml einer Lösung der Einzelsubstanzen (nach Abschnitt 7.8.2) in einem Meßkolben, Nennvolumen 100 ml, vorlegen, mit Methanol (nach Abschnitt 7.6) bis zur Marke auffüllen.

Die Lösungen werden bei -18°C lichtgeschützt aufbewahrt; ihre Konzentrationen sind regelmäßig zu prüfen.

7.8.4 Bezugslösungen für die Mehrpunktkalibrierung (freie Säuren)

- Die Lösungen durch entsprechende Verdünnung der Stammlösungen (nach Abschnitt 7.8.3) mit Methanol (nach Abschnitt 7.6) herstellen.

Die Lösungen werden im Kühlschrank aufbewahrt; sie sind nur begrenzt haltbar.

8 Probenahme

- Zur Probenahme sorgfältig gereinigte, vorzugsweise braune Standflaschen (nach Abschnitt 6) verwenden, die vor dem Einsatz mit dem Probenwasser gespült werden; die Schliffstopfen in gleicher Weise behandeln.
- Die Standflaschen vollständig mit der Wasserprobe füllen.

- Die Wasserproben so bald wie möglich nach der Probenahme aufarbeiten (innerhalb von 2 Tagen).
- Ist eine Lagerung nicht zu vermeiden, die Wasserproben bei 4°C im Dunkeln aufbewahren.

9 Durchführung

9.1 Konditionierung des RP-C18-Materials

- Das RP-C18-Material in der Kartusche bzw. Glassäule mit dem Fünffachen ihres Volumens an Methanol (nach Abschnitt 7.6) waschen.
- Mit dem 10fachen ihres Volumens an blindwertfreiem Wasser (nach Abschnitt 7) nachwaschen und das feuchte Trägermaterial bei der Anreicherung verwenden; Trockenlaufen der Kartusche oder Säule vermeiden.

9.2 Anreicherung und Derivatisierung

ANMERKUNG: Bei Verdacht auf Anwesenheit von Phenoxyalkancarbonsäureestern wie folgt vorbehandeln: Je l Wasser mit 100 ml Natriumhydroxid-Lösung (1 mol/l) versetzen. 1 h am Rückfluß erhitzen und nach dem Abkühlen mit Schwefelsäure (Volumenanteil 20 %) ansäuern.

- Die zu untersuchende Wasserprobe (z.B. 1000 ml) in einem Meßzylinder abmessen.
- Mit Salzsäure (nach Abschnitt 7.3) auf einen pH-Wert von $(2 \pm 0,2)$ einstellen.
- Die Wasserprobe mit einem Durchfluß < 500 ml/h auf das nach Abschnitt 9.1 konditionierte RP-C18-Material geben; den Durchfluß durch Änderung des Druckes regulieren.
- Nach der Anreicherung den überwiegenden Teil des anhaftenden Wassers im Stickstoffstrom (100 ml Stickstoff je min) entfernen. Die Trockenzeit ist abhängig z.B. von der Menge an RP-C18-Material und muß experimentell ermittelt werden.
- Zur Elution mindestens 2 ml Methanol je 1 g RP-C18-Material portionsweise verwenden.
- Die Hälfte des Methanols auf die Säule oder Kartusche geben.
- Nach etwa 10 min den Rest des Methanols aufgeben und das Eluat in einem 10-ml-Meßkolben, in dem 1 ml Schwefelsäure (nach Abschnitt 7.4) vorgelegt ist, auffangen.
- Auf dem Sorbens verbleibendes Methanol ebenfalls mit Hilfe von Druck in den Meßkolben geben.
- 15 min stehenlassen.
- Den Meßkolben mit Wasser auf 10 ml auffüllen.
- 1 ml n-Hexan (nach Abschnitt 7.6) zufügen und kräftig ausschütteln.
- Nach der Entmischung die Hexanphase mit einer Pasteurpipette abtrennen und für die Gaschromatographie und Massenspektrometrie in Proben gläser überführen.

9.3 Gaschromatographie

- Geräteparameter nach der Betriebsanleitung der Hersteller optimieren.
- Zur Trennung Kapillarsäulen (Beispiele siehe Anhang A) verwenden.

9.4 Blindwertmessungen

Anhand regelmäßiger Blindwertmessungen ist der einwandfreie Zustand der Geräte und Chemikalien zu kontrollieren.

- Zur Durchführung der Blindwertmessungen 1000 ml Wasser (nach Abschnitt 7) in der gleichen Weise wie eine reale Probe aufarbeiten und analysieren.

Liegen die Blindwerte oberhalb der Bestimmungsgrenze, so ist die Ursache hierfür durch systematische Untersuchungen zu klären, damit die Kontaminationsquelle beseitigt werden kann.

9.5 Identifizierung einzelner Verbindungen

Die einzelne Verbindung in der Probe gilt als identifiziert, wenn

- die Retentionszeiten (RT) der jeweiligen Substanz im Totalionenstromchromatogramm bzw. im Einzelmassenchromatogramm innerhalb einer Toleranz von $RT = \pm 0,03$ min liegen, verglichen mit den unter gleichen Bedingungen gemessenen Retentionszeiten der jeweiligen Substanz im Totalionenstromchromatogramm bzw. dem Einzelmassenchromatogramm einer Bezugslösung

und wenn

- komplette, vom Untergrund bereinigte Massenspektren der Bezugsverbindungen mit den an der jeweiligen Retentionszeit im Totalionenstromchromatogramm der Wasserprobe vorliegenden, gleichfalls untergrundbereinigten Massenspektren innerhalb festgelegter Grenzen übereinstimmen

oder

- wenn zumindest ausreichend charakteristische Molekül- und Fragmentationen der Bezugsverbindungen (siehe Tabelle 2) mit denen der zu identifizierenden Verbindungen in ihren relativen Peakintensitäten innerhalb festgelegter Grenzen übereinstimmen.

ANMERKUNG 1: Allgemein gilt die Bedingung, daß im Massenspektrum nach Untergrundsubtraktion kein Ion mit größerer Masse als die für eine zu identifizierende Verbindung höchstmögliche Masse vorhanden sein sollte. Falls jedoch größere Massen auftreten, so sollten sie von deutlich geringerer Intensität sein.

ANMERKUNG 2: Die Identifizierung allein über das Molekülion bzw. über ein Hauptfragmention reicht häufig nicht aus; zur Absicherung ist mindestens eine weitere typische Fragmentmasse heranzuziehen.

ANMERKUNG 3: Die Identifizierung über Festmassendetektion mit Einzelmassenregistrierung (SIM-Verfahren) oder mit Mehrmassenregistrierung (MID-Verfahren) ermöglicht zwar niedrigere Nachweisgrenzen, sie basiert jedoch auf einem wesentlich geringeren Informationsgehalt und